

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 41 710 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 23 F 11/04
C 23 C 22/34
B 05 D 7/14
B 05 D 5/00

⑳1 Aktenzeichen: P 44 41 710.1
㉔2 Anmeldetag: 23. 11. 94
㉔3 Offenlegungstag: 30. 5. 96

DE 44 41 710 A 1

㉔1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉔2 Erfinder:
Roßmaier, Henry, Dr., 40627 Düsseldorf, DE

㉔4 Korrosionsschutz und Reibungsverminderung von Metalloberflächen

㉔5 Waßrige saure Behandlungslösung zur Behandlung von Getränkedosen, insbesondere aus Aluminium, zur Erzeugung einer korrosionsschützenden, reibungsvermindernden und die Lackierbarkeit verbessernden Beschichtung, die 0,14 bis 2,25 mMol/l eines Alkylaminoxids oder eines Alkylammoniumsalzes mit einem Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, 0,25-1,5 mMol/l Hydroxycarbonsäuren mit 4-7 C-Atomen, komplexe Fluoride und Mineralsäuren sowie vorzugsweise Tannin enthält.

DE 44 41 710 A 1

Beschreibung

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Oberflächenbehandlung von geformten Metallteilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen sowie aus verzinnem Stahl (Weißblech). Sie betrifft insbesondere Getränke- und Lebensmitteldosen aus diesen Materialien. Die Erfindung verfolgt das Ziel, im Prozeß der Dosenherstellung die Dosenoberflächen mit einer überlackierbaren, korrosionsschützenden Schicht zu versehen, die das Abfließen von Wasser erleichtert und die insbesondere dazu führt, daß sich der Reibungskoeffizient zwischen einander berührenden Dosen verringert und damit der Transport der Dosen auf Transportbändern erleichtert wird, wobei gleichzeitig die Porosität einer späteren Lackierung verringert wird.

Dosen aus verzinnem Stahl (Weißblech) sowie aus Aluminium (bzw. aus Aluminiumlegierungen, die im folgenden der Einfachheit wegen unter "Aluminium" zusammengefaßt werden) sind zum Aufbewahren von Lebensmitteln und insbesondere von Getränken weit verbreitet. Im Prozeß der Dosenherstellung werden diese nach der Formgebung üblicherweise gewaschen, wozu beispielsweise saure oder alkalische Reiniger kommerziell erhältlich sind. Diese Reinigerlösungen müssen ein ausreichendes Lösevermögen für die betreffenden Metalle aufweisen, um Metallabrieb aus den Dosen wirkungsvoll zu entfernen. Durch den Metallangriff kann dabei die Dosenoberfläche selbst aufgeraut werden, wodurch sich die Reibung zwischen sich berührenden Dosen erhöht. Hierdurch wird die Geschwindigkeit des Doseentransports auf den Transportbändern verringert und besonders an Stellen, wo sich durch Vereinzelung der Dosen ein Dosenrückstau bildet, kann der Doseentransport völlig blockiert werden. Da sich hierdurch die Kapazität der Produktionsanlage verringert, ist man bestrebt, die Dosenoberflächen so zu konditionieren, daß die Reibung zwischen sich berührenden Dosen möglichst gering wird.

Das Aufbringen einer reibungsvermindernden Schicht darf jedoch nicht dazu führen, daß die Haftung von zum Korrosionsschutz und/oder aus dekorativen Gründen aufgetragenen Lackierungen, Beschriftungen oder sonstigen Beschichtungen leidet. Weiterhin muß die Beschichtung gewährleisten, daß die je nach Füllgut der Dosen unterschiedlichen Anforderungen hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit erfüllt werden. Dabei sollen nur solche Wirkstoffe zum Einsatz kommen, die allgemein ökologisch und insbesondere lebensmitteltechnisch unbedenklich sind. Beispielsweise ist man aus Umweltaspekten bestrebt, auf chromhaltige Reagenzien zu verzichten.

Im Stand der Technik sind verschiedene chromfreie Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Aluminium bekannt, die in der Regel anorganische Säuren, insbesondere Phosphorsäure, Flußsäure oder sonstige Quellen für Fluorid und/oder komplexe Fluoride einsetzen und die mit oder ohne zusätzlicher Verwendung organischer Polymere arbeiten. Beispielsweise beschreibt die US-A-4,992,116 eine wäßrige saure Behandlungslösung, die Phosphat, eine Fluorosäure von Zr, Ti, Hf oder Si sowie eine Polyphenolverbindung enthält, die ein Mannich-Addukt eines substituierten Amins an ein Polyalkylenphenol oder ein Tannin darstellt. Die EP-B-8942 offenbart Behandlungslösungen, vorzugsweise für Aluminiumdosen, enthaltend a) 0,5 bis 10 g/l Polyacrylsäure oder eines Esters hier von und b) 0,2 bis 8 g/l mindestens einer der Verbindungen Hexafluorozirkonsäure, Hexafluorotitansäure oder Hexafluorokieselsäure.

Aus der US-A-4,470,853 sind Konversionslösungen für Aluminium bekannt, die unter anderem 10 bis 150 ppm Zirkon, 20 bis 250 ppm Fluorid, 15 bis 100 ppm Phosphat und 30 bis 125 ppm Tannin enthalten. Ihr pH-Wert liegt im Bereich 2,3 bis 2,95. Die Verwendung von Tannin bei der Oberflächenbehandlung von Aluminium wird auch in der DE-A-24 46 492 gelehrt, wonach man Aluminium mit einer sauren, phosphathaltigen Lösung behandelt, die ein Metallsalz von Tannin in Mengen zwischen 0,1 und 10 g/l enthält.

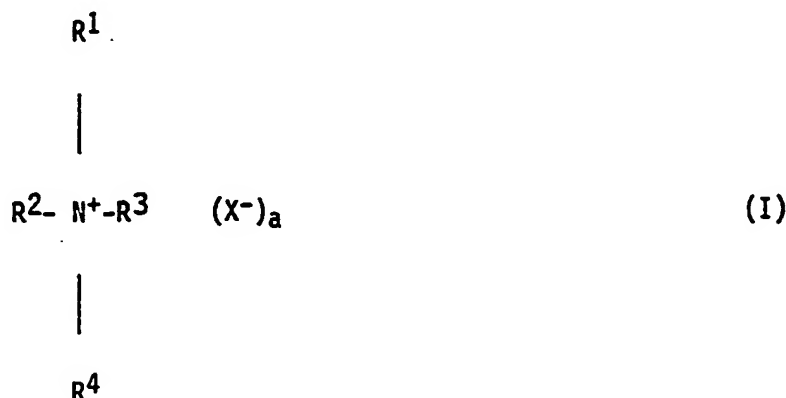
Für die Verringerung der Reibung zwischen Aluminiumdosen beim Doseentransport wurden bereits unterschiedliche Lösungen vorgeschlagen. Beispielsweise beschreibt die WO 91/14014 eine wäßrige Lösung, die Ionen von Fe, Zr, Sn, Al oder Ce, metallätzende Säuren wie beispielsweise Flußsäure, alkoxylierte Phosphorsäureester sowie eine Kombination alkoxylierter Alkohole und alkoxylierter Alkylphenole enthält. Die WO 94/01517 beschreibt ein Verfahren zur reibungsvermindernden Konversionsbehandlung von Metaldosen, bei denen neben anorganischen Metallverbindungen alkoxylierte oder nicht alkoxylierte Castoröl-Triglyceride, hydrierte Castorölderivate, alkoxylierte oder nicht alkoxylierte Aminsalze von Fettsäuren, alkoxylierte oder nicht alkoxylierte Aminofettsäuren, alkoxylierte oder nicht alkoxylierte Fettamin-N-oxide, alkoxylierte oder nicht alkoxylierte quartäre Ammoniumsalze oder wasserlösliche organische Polymere zum Einsatz kommen. Dabei werden solche Aminoxide oder quartäre Ammoniumsalze eingesetzt, bei denen mindestens ein Alkylrest bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält. Aminverbindungen dieses Typs kommen auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung zum Einsatz. Die EP-A-612 833 schlägt zur Reibungsverminderung eine Oberflächenbehandlung mit einem Ester zwischen einem Polyglycerin und Fettsäuren vor.

Eine wirkungsvolle Oberflächenbehandlung von Weißblech- oder Aluminiumdosen soll einerseits den unterschiedlichen Anforderungen hinsichtlich Korrosionsschutz sowie Porenfreiheit und Haftung einer anschließenden Lackierung, die jeweils nach unterschiedlichen Anforderungen nach verschiedenen Kriterien geprüft werden, genügen und andererseits eine möglichst effektive Reibungsverminderung gewährleisten. Bisher bekannte Systeme stellen jeweils Kompromisse zwischen den unterschiedlichen Anforderungen dar und befriedigen nicht in jeweils allen Punkten vollständig. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Lösung zur Oberflächenbehandlung von Metaldosen zur Verfügung zu stellen, die ein verbessertes Leistungsspektrum hinsichtlich der unterschiedlichen Anforderungen aufweist. Insbesondere hat sich gezeigt, daß bei Verfahren zur Konversionsbehandlung und Reibungsverminderung gemäß der WO 94/01517, bei denen als reibungsvermindernde Wirkstoffe Fettamin-N-oxide oder quartäre Fettalkylammoniumsalze zum Einsatz kommen, die Porosität einer nachfolgenden Lackierung den Anforderungen speziell der Getränkeindustrie nicht zuverlässig genügt.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine wäßrige Lösung zum Behandeln von Oberflächen aus Aluminium oder Zinn sowie jeweils deren Legierungen, die einen pH-Wert im Bereich 2,3 bis 3,3 aufweist und zumindest die

folgenden Komponenten enthält:

- a) 0,14 bis 2,25 mMol/l einer Komponenten ausgewählt aus oberflächenaktiven quartären Ammoniumsalzen oder Aminoxiden der allgemeinen Formel (I)



- wobei R^1 ein gesättigter oder ein- oder mehrfach ungesättigter Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, R^2 und R^3 unabhängig voneinander ein Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Aryl- oder Alkylarylrest mit 6 bis 10 C-Atomen, R^4 ein Rest des Typs R^2 oder R^3 oder ein $-O^-$ -Rest und X^- ein einwertiges Anion oder ein einwertiges Äquivalent eines mehrwertigen Anions bedeuten und a dann $= 0$ ist, wenn R^4 ein $-O^-$ -Rest bedeutet, und ansonsten $a = 1$ ist,
- b) 0,25 bis 1,5 mMol/l einer oder mehrerer ein- zwei- oder dreibasischer Hydroxycarbonsäuren mit 4 bis 7 C-Atomen im Molekül, wobei die Summe aus Hydroxyl- und Carboxylgruppen mindestens 3 beträgt, oder jeweils deren Anionen,
- c) 0,4 bis 2 mMol/l eines oder mehrerer komplexer Fluoride und
- d) 20 bis 500 mg/l Mineralsäuren, ausgewählt aus Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, oder jeweils deren Anionen.

Dabei können die Alkylreste R^1 Reste mit einer bestimmten Kettenlänge und einer bestimmten Anzahl von Doppelbindungen darstellen. Aus ökonomischen Gründen ist es jedoch vorzuziehen, Aminoxide oder Ammoniumsalze einzusetzen, die aus fettchemischen Rohstoffen abgeleitet sind. In diesen Fällen weisen die Reste R^1 eine Verteilung von Kettenlängen und Doppelbindungen auf, wie sie für die Fettsäuren in pflanzlichen oder tierischen Fetten und Ölen charakteristisch sind. Mit Vorzug werden solche Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eingesetzt, in denen R^1 für ein Gemisch von Alkylgruppen wie in denjenigen Fettsäuregemischen steht, die man durch Hydrolyse von Kokosöl, Palmkernöl oder von tierischem Talg erhalten kann.

Beispiele geeigneter Aminoxide der allgemeinen Formel (I) sind: Bis(2-hydroxyethyl)kokosalkylaminoxid (Aromox® C/12), Bis(2-hydroxyethyl)talgalalkylaminoxid (Aromox® T/12), Dimethylkokosalkylaminoxid (Aromox® DMC), hydriertes Dimethyltalgalalkylaminoxid (Aromox® DMHT) und Dimethylhexadecylaminoxid (Aromox® DM-16), die alle bei Akzo Chemicals Inc. erhältlich sind.

Beispiele geeigneter quartärer Ammoniumsalze der allgemeinen Formel (I) sind: Dodecyltrimethylammoniumchlorid (Arquad® 12-37 W), Octadecyltrimethylammoniumchlorid (Arquad® 18-50), Dimethylbenzyl-(C₁₂-18)-alkylammoniumchlorid (Arquad® B-100), Tris(2-hydroxyethyl)talgalalkylammoniumacetat (Ethoquad® T/13) und Methylbis(2-hydroxy-2-methylethyl)ammoniummethylsulfat (Propoquad® T/12), die alle ebenfalls bei Akzo Chemicals Inc. erhältlich sind.

Dabei werden solche Alkylaminoxide oder quartäre Ammoniumsalze der allgemeinen Formel (I) bevorzugt, die Reste R^2 , R^3 und im Falle der quartären Ammoniumsalze auch R^4 tragen, die sich bei der Umsetzung der Alkylamine mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid bilden. Beispiele hierfür sind 2-Hydroxyethylgruppen und 2-Hydroxy-2-methylethylgruppen. Wie bei Alkoxylierungsreaktionen üblich, können hierbei auch Reste R^2 , R^3 und R^4 entstehen, in denen jeweils mehrere Alkoxygruppen über Etherbindungen miteinander verknüpft sind. Derartige Polyetherreste mit bis zu 8 C-Atomen liegen ebenfalls im Rahmen der Erfindung. Besonders bevorzugt sind jedoch solche Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die als Reste R^2 , R^3 und gegebenenfalls R^4 2-Hydroxyethylgruppen tragen.

In den erfindungsgemäßen Behandlungslösungen stellen die Komponenten der Gruppe a) die reibungsvermindernd wirkenden Wirkstoffe dar. Demgegenüber liegt der Effekt der Komponenten der Gruppe b), eins-, zwei- oder dreibasische Hydroxycarbonsäuren mit 4 bis 7 C-Atomen im Molekül, wobei die Summe aus Hydroxyl- und Carboxylgruppen mindestens 3 beträgt, vornehmlich darin, daß ein später aufgebrachter Lack eine verringerte Porosität und damit eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit aufweist. Der Porositätswert, in der angelsächsischen Literatur als "Metal Exposure Value", MEV, bezeichnet, ist durch eine elektrochemische Messung bestimmbar und stellt eine der Qualitätsanforderungen der Getränkeindustrie an lackierte Getränkedosen dar. Diese Meßgröße kann beispielsweise mit einem "Enamel Rater MK" der Firma Manfred Kunke, Berlin (Deutschland) oder mit einem "Enamel Rater" der Firma Wilkens-Anderson Co, Chicago, Illinois bestimmt werden. Die Meßung beruht darauf, daß man die innen lackierte Getränkedose mit einer Elektrolytlösung (50,6 g Kochsalz und 1,19 g Dioctyl-Natrium-Sulfosuccinat in 5 l vollentsalztem Wasser) füllt und die Dose als Elektrode

schaltet. In die Elektrolyse wird eine Gegenelektrode getaucht und Einschalten der Spannung und einer Wartezeit von 4 s fließende Strom in mA abgelesen. Bei perfekter Beschichtung der Dose ist kein Stromfluß zu erwarten. Zunehmender Stromfluß in mA, der den "Metal Exposure Value" darstellt, zeigt eine zunehmende Durchlässigkeit der Beschichtung für Ionen an, die als Porosität interpretiert werden kann. Für eine spätere Befüllung mit Erfrischungsgetränken wird beispielsweise gefordert, daß der durchschnittliche MEV unter 5 mA bei einer Prüfspannung von 6,3 V liegen soll.

Der Kern der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die Komponenten b) in der Behandlungslösung den MEV signifikant absenken, ohne die übrigen Eigenschaften wie Reibungsverminderung und Korrosionsschutz, die im wesentlichen auf die Komponenten a), c) und d) der Behandlungslösung zurückzuführen sind, negativ zu beeinflussen.

Beispiele geeigneter Hydroxycarbonsäuren sind Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure und insbesondere solche Carbonsäuren, die sich durch Oxidation von Zuckern vom Typ der Pentosen und der Hexosen erhalten lassen. Beispiele derartiger Säuren sind Gluconsäure, Zuckersäure, Mannozuckersäure, Schleimsäure und Glucuronsäure. Gluconsäure ist besonders bevorzugt. Diese Säuren können als solche oder in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihrer Natriumsalze, eingesetzt werden. Bei dem pH-Wert der erfindungsgemäßen Behandlungslösungen im Bereich 2,3 bis 3,3 liegen die Hydroxycarbonsäuren je nach ihrem pK_s -Wert teilweise als solche und teilweise in Form ihrer Anionen vor. Die Mitverwendung derartiger Carbonsäuren, insbesondere der Gluconsäure, bei der Oberflächenbehandlung von Aluminium, beispielsweise bei der alkalischen Beize, ist prinzipiell bekannt. Unerwartet ist jedoch der Effekt, daß die Hydroxycarbonsäuren der Gruppe b) die Wirkung der übrigen Komponenten der erfindungsgemäßen Behandlungslösung dahingehend ergänzt, daß der "Metal Exposure Value" einer aufgetragenen Lackierung verringert wird.

Die weiteren Hauptkomponenten der erfindungsgemäßen Behandlungslösung, c) und d), sind in Lösungen zur Konversionsbehandlung von Aluminiumoberflächen gut bekannt. Als komplexe Fluoride der Gruppe c) kommen beispielsweise Hexafluorotitanat, Hexafluorozirkonat, Hexafluorohafnat, Hexafluorosilicat oder Tetrafluoroborat in Betracht. Die Verwendung von Hexafluorozirkonat ist bevorzugt. Dabei ist es unwesentlich, ob die komplexen Fluoride als wasserlösliche Salze, beispielsweise als Natrium- oder Ammoniumsalze, oder als freie Säuren eingesetzt werden. Es muß lediglich darauf geachtet werden, daß die komplexen Fluoroverbindungen so mit den Mineralsäuren der Gruppe d) bzw. deren sauren oder neutralen Salzen kombiniert werden, daß die erfindungsgemäße Behandlungslösung einen pH-Wert im wirksamen Bereich von 2,3 bis 3,3 aufweist. Bei pH-Werten außerhalb dieses Bereichs wird die Ausbildung der angestrebten korrosionsschützenden und reibungsvermindernden Schicht um so unbefriedigender, je weiter man sich von dem angegebenen Bereich entfernt.

Da der Phosphorsäure oder deren Anionen aufgrund der Bildung schwerlöslicher und auf der Metalloberfläche fest haftender Metallphosphate eine besondere korrosionsschützende Wirkung zukommt, ist es besonders vorzuziehen, daß die Komponente d) zu 10 bis 100 Gew.-% aus Phosphorsäure oder deren Anionen besteht. Falls nicht Phosphorsäure als einzige Säure der Gruppe d) eingesetzt wird, ist die Mitverwendung von Salpetersäure oder deren Anionen vorteilhaft.

Die Wirkung der vorstehend beschriebenen Stoffkombination kann durch Zusatz weiterer Wirkstoffe aus dem Stand der Technik verstärkt werden:

Ein Zusatz von Tannin im Konzentrationsbereich 50 bis 500 mg/l erhöht die Wirkung der Hydroxycarbonsäuren der Gruppe b) hinsichtlich der Reduktion des "Metal Exposure Value" einer anschließend aufgetragenen Lackierung. Demnach ist es bevorzugt, daß die erfindungsgemäße Behandlungslösung zusätzlich Tannin enthält. Tannine (vergleiche beispielsweise Römpf Chemie Lexikon 9. Auflage 1992, Stichwort "Tannin") steht als Gruppenname für eine Reihe von natürlichen Polyphenolen sehr vielfältiger Zusammensetzung, die sich von der Gallussäure ableiten lassen. Dabei liegen die Gallussäurederivate häufig mit Glucose verestert vor. In Form pflanzlicher Extrakte unterschiedlicher Herkunft stellen die Tannine eine bekannte Wirkstoffgruppe für die Ledergerbung dar. In diesem Zusammenhang werden Strukturen und Herkunft der Tannine näher diskutiert in: Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", 2. Auflage, Band XII (1967), SS. 303-341. Wie aus den Dokumenten US-A-4.470.853 und DE-A-24 46 492 hervorgeht, wurde die Verwendung von Tanninen bei der Oberflächenbehandlung von Aluminium bereits vorgeschlagen.

Bei der Erzeugung von Konversionsschichten auf Aluminiumoberflächen wirkt sich erfahrungsgemäß die Anwesenheit von freien Fluoridionen günstig aus. Aus den vorstehend unter der Gruppe c) angeführten komplexen Fluoriden können durch Hydrolysereaktionen in der Behandlungslösung freie Fluoridionen entstehen, die bei dem pH-Wert der Behandlungslösung zumindest teilweise in Form von undissoziierter Flußsäure vorliegen. Die mit den erfindungsgemäßen Behandlungslösungen erzielte Schichtbildung kann, besonders in der Einfahrphase der Bäder, unterstützt werden, wenn die Behandlungslösungen zusätzlich 10 bis 100 mg/l Fluoridionen enthält, die als Flußsäure oder als lösliche neutrale oder saure Fluoride zugegeben werden können. Beispiele hierfür sind NaF, KF, KHF₂ oder (NH₄)HF₂. Die Fluoridkomponente ist so zu wählen, daß der erforderliche pH-Bereich von 2,3 bis 3,3 nicht verlassen wird.

Da die Behandlungslösung durch die Komponenten der Gruppe a) zur Schaumbildung neigende oberflächenaktive Komponenten enthält, kann es bei starker Badbewegung wie beispielsweise für Spritzanlagen erforderlich sein, den Behandlungsbädern Entschäumer zuzusetzen. Mengen im Bereich von 50 bis 500 mg/l sollten in der Regel ausreichend sein. Als Entschäumer sind beispielsweise Alkylpolyalkoxyester geeignet. Ein geeigneter Polyalkoxyester dieses Typs ist unter dem Handelsnamen Foamaster® C14 von der Henkel KGaA, Düsseldorf (Deutschland) erhältlich.

Alle vorstehend angegebenen Bereiche für wirksame Konzentrationen und pH-Wert sind so zu verstehen, daß innerhalb dieser Parameterbereiche die erwünschte Wirkung zuverlässig eintritt. Bei Unterschreitung der angegebenen Mindestkonzentrationen läßt in der Regel die erwünschte kombinierte reibungsvermindernde,

korrosionsschützend, die Porosität einer nachfolgenden Lackierung mindern- 5
 der Wirkung der Schutz-
 schicht nach. Überschreitungen der maximalen Konzentrationen nach 10 sind zumindest unwirtschaftlich,
 können aber auch zu Nachteilen in der Schichtausbildung führen. Eine den Ansprüchen voll genügende Be-
 schichtung wird besonders zuverlässig erhalten, wenn die Komponente a) in Konzentrationen von 0,5 bis 1,1
 mmol/l und/oder die Komponente b) in Konzentrationen von 0,3 bis 1,15 mmol/l in der Behandlungslösung
 vorliegt. Das vorzugsweise mitverwendete Tannin setzt man bevorzugt in Konzentrationen von 100 bis 400 mg/l
 ein.

Eine weitere Verbesserung der Beschichtung, insbesondere hinsichtlich ihrer Lackierbarkeit, kann dadurch
 erreicht werden, daß man der Behandlungslösung zusätzlich wasserlösliche oder wasserdispergierbare organi- 10
 sche Polymere in Konzentrationen von etwa 100 bis etwa 1000 mg/l zusetzt. Dabei können diese Polymere
 ausgewählt sein aus h) Homo- oder Heteropolymeren von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, i)
 Homo- oder Heteropolymeren von Acrylsäure, Maleinsäure und/oder Derivaten hiervon, k) Homo- oder
 Heteropolymeren von Vinylphenol und/oder Vinylphenolderivaten, l) Homo- oder Heteropolymeren von Vinyl-
 alkohol und/oder Vinylalkoholderivaten. Polymere der genannten Art sind kommerziell erhältlich. Die Polyvi-
 nylphenolderivate der Gruppe k) sind erhältlich durch eine Mannich-Reaktion von Polyvinylphenol mit Aldehy- 15
 den mit Alkylaminen. Beispielsweise genannt sei ein Umsetzungsprodukt von Poly(4-vinylphenol) mit Formal-
 dehyd und 2-Alkylamino-1-ethanol. Nähere Angaben über dieses Polymer und seine Verwendung bei der
 Oberflächenbehandlung von Aluminium sind in der WO 92/07973 enthalten.

Vorstehend wurden Zusammensetzungen erfindungsgemäßer einsatzbereiter Behandlungslösungen beschrie- 20
 ben. Es ist selbstverständlich möglich, diese Bäder durch Zusammenmischen der einzelnen Komponenten in den
 angegebenen Konzentrationsbereichen am Einsatzort direkt zuzubereiten. Für den Anwender solcher Behand-
 lungslösungen ist es jedoch günstiger, von einem Hersteller wäßrige Konzentrate der Behandlungslösungen zu
 beziehen und diese vor Ort durch Verdünnen mit Wasser auf die Konzentrationsbereiche der Anwendungslö-
 sungen einzustellen. Demnach umfaßt die Erfindung auch wäßrige Konzentrate der Behandlungslösungen, die
 durch Verdünnen mit Wasser die erfindungsgemäßen Behandlungslösungen ergeben. Dabei ist es technisch und 25
 wirtschaftlich am attraktivsten, die Konzentrate so einzustellen, daß aus ihnen durch Verdünnen mit Wasser in
 einem Volumenverhältnis zwischen 1 : 50 und 1 : 200 die anwendungsfertigen Behandlungslösungen erhalten
 werden können. Beispielsweise kann das Konzentrat so eingestellt sein, daß es zum Bereiten der anwendungsfer-
 tigen Behandlungslösung mit Wasser im Verhältnis 1 : 100 verdünnt werden muß.

Die erfindungsgemäße Behandlungslösung kommt vorzugsweise in einem Verfahren zur Herstellung von 30
 Dosen, insbesondere von Geträndedosen aus Aluminiumlegierungen, zum Einsatz. Hierbei werden die vorge-
 formten Dosen in der Regel einer ein- oder zweistufigen sauren oder alkalischen Reinigung unterzogen, worauf
 üblicherweise eine Spülung mit Leitungswasser erfolgt. Danach bringt man die Dosen mit der erfindungsgemä-
 ßen Behandlungslösung in Berührung, was beispielsweise durch Eintauchen der Dosen in die Lösung oder durch
 Besprühen der Dosen mit der Lösung erfolgen kann. Dabei soll die Temperatur der Behandlungslösung im 35
 Bereich zwischen 30 bis 60°C liegen und insbesondere 40 bis 45°C betragen. Die Behandlungsdauer soll 10 sec
 nicht unterschreiten. Eine Behandlungsdauer von mehr als 120 sec bringt keinen technischen Vorteil. Beispiels-
 weise ist es günstig, eine Behandlungsdauer von etwa 30 sec zu wählen. Danach werden die Dosen mit Leitungsw-
 asser und anschließend mit vollentsalztem Wasser gespült, wonach sie getrocknet und lackiert werden können.
 Demnach umfaßt die Erfindung auch ein Verfahren zum Erzeugen einer korrosionsschützenden, reibungsver- 40
 mindernden und die Lackierbarkeit verbessernden Schutzschicht auf Oberflächen aus Aluminium oder Zinn
 sowie jeweils deren Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer wäßrigen Lösung
 nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, die eine Temperatur im Bereich von 30 bis 60°C aufweist, für
 einen Zeitraum zwischen 10 und 120 Sekunden in Berührung bringt, das man vorzugsweise zur Behandlung von
 Dosen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen einsetzt.

Die Erfindung wurde an Aluminium-Geträndedosen mit einem Volumen zwischen 330 und 350 ml, wie sie für 45
 Erfrischungsgetränke üblich sind, erprobt. Die vorgeformten Dosen wurden zunächst gereinigt (saurer Reiniger
 Ridoline® 124, Henkel KGaA, Düsseldorf; 54 bis 60°C, 1 Minute) und anschließend mit Leitungswasser von
 Raumtemperatur gespült. Danach erfolgte die Oberflächenbehandlung mit erfindungsgemäßen Behandlungslö-
 sungen sowie mit Vergleichslösungen gemäß Tabelle mit pH-Werten im Bereich zwischen 2,45 und 2,93 bei 50
 Temperaturen zwischen 40 und 45°C für eine Behandlungsdauer von 30 sec im Spritzen. Anschließend erfolgte
 eine Spülung mit Leitungswasser, gefolgt von einer Spülung mit vollentsalztem Wasser, jeweils bei Raumtempe-
 ratur, wonach die Dosen für 5 Minuten bei 150°C getrocknet wurden.

Die Bestimmung der Brunnenwasserbeständigkeit nach Standardmethoden, die ein Maß für den Korrosions- 55
 schutz der behandelten Dosen liefert, erfolgte an den unlackierten Dosen. Unlackierte Dosen wurden auch für
 die nachstehende Bestimmung des Reibungskoeffizienten verwendet. Für die Bestimmung der Lackporosität,
 ausgedrückt als "Metal Exposure Value", wurden die Doseninnenseiten mit einem handelsüblichen Lack (Dexter
 Ecodex 4020) mit einem Lackauftrag von 120 bis 130 mg/Dose lackiert.

Die Bestimmung der Brunnenwasserbeständigkeit erfolgte dadurch, daß die unlackierten Dosen für 30 Minu- 60
 ten in eine 66°C heiße Lösung von 0,2 g/l Natriumtetraboratdecahydrat getaucht wurden, anschließend mit
 vollentsalztem Wasser gespült und bei 105°C in einem Trockenofen getrocknet wurden. Danach wurden die
 Dosenböden visuell nach dem Grad ihrer Verfärbung beurteilt. Dabei wird keine oder eine leichte Verfärbung
 als akzeptabel angesehen, eine dunkle oder unregelmäßige Verfärbung als unakzeptabel. Sowohl die mit den
 erfindungsgemäßen Verfahrensvarianten als auch mit Vergleichsverfahren nach dem Stand der Technik behan- 65
 delten Dosen bestanden diesen Test auf Korrosionsbeständigkeit.

Die Bestimmung der Oberflächenreibung der unlackierten Geträndedosen erfolgte auf einem Kipptisch.
 Hierzu werden jeweils 3 gleich behandelte Dosen verwendet. Zwei Dosen werden parallel aneinanderliegend
 auf dem Kipptisch so angeordnet, daß ihre Längsachse senkrecht zur Kippachse liegt. Auf dieses Dosenpaar

wird eine dritte Dose mit der Längsachse senkrecht zur Kippachse so gegenüber den unteren Dosen um etwa 0,5 cm in Richtung der Kippachse verschoben ist, wobei sie gegenüber den unteren Dosen mit der offenen Seite in Richtung Kippachse gelegt wird. Danach wird der Kippstisch automatisch mit konstanter Geschwindigkeit gekippt und der Neigungswinkel α festgestellt, bei dem die obere Dose verrutscht und dabei einen Ausschalter berührt. Der Tangens des Neigungswinkels α , bei dem das Verrutschen erfolgt, wird als Reibungskoeffizient bezeichnet. Um statistisch gesicherte Aussagen zu erhalten, werden jeweils 6 gleich behandelte Dosen verwendet, aus denen jeweils 3 für einen Versuch ausgewählt werden. Man führt 6 voneinander unabhängige Messungen mit unterschiedlichen Dosenkombinationen durch. Aus den 6 Messungen wird der Mittelwert bestimmt. Die mit den erfindungsgemäßen Behandlungslösungen und den Vergleichslösungen nach dem Stand der Technik ermittelten Reibungskoeffizienten wiesen keine signifikanten Unterschiede auf und lagen im Bereich von 0,476 bis 0,514.

Dagegen zeigt sich Effekt der erfindungsgemäßen Behandlung gegenüber einer Behandlung ohne Zusatz von Hydroxycarbonsäuren der Gruppe b) in einer deutlich verringerten Porosität einer Lackierung, die als "Metal Exposure Value" (MEV) bestimmt wurde. Die Bestimmung erfolgte an innen lackierten Dosen gemäß der Bedienungsanleitung des Enamel Rater MK der Firma Manfred Kunke, Taunusstr. 29, Berlin (Deutschland) bei einer Prüfspannung von 6,3 Volt. Dabei wurden die als Elektrode geschalteten Dosen mit einer Elektrolytlösung gefüllt (50,6 g Kochsalz und 1,19 g Dioctyl-Natrium-Sulfosuccinat in 5 l vollentsalztem Wasser), in die als Gegenelektrode ein Metallbügel eingetaucht wurde. Nach Anlegen der Spannung wurde nach 4 sec der Strom in mA gemessen und als MEV-Wert gesetzt. Als Prüfkriterium für Getränkedosen für Erfrischungsgetränke wird ein oberer MEV-Wert von 5 mA angegeben. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle eingetragen. Die Tabelle enthält ebenfalls die Anzahl der Dosen, die pro Behandlungslösung jeweils vermessen wurden, den mittleren MEV-Wert, den maximal beobachteten MEV-Wert und die Anzahl der Dosen, bei denen die Spezifikation von einem maximalen MEV-Wert von 5 mA überschritten wurde. Die Zusammensetzung der Probelösungen geht aus der Tabelle hervor.

Tabelle

Vorbehandlungslösungen und "Metal Exposure Value" MEV

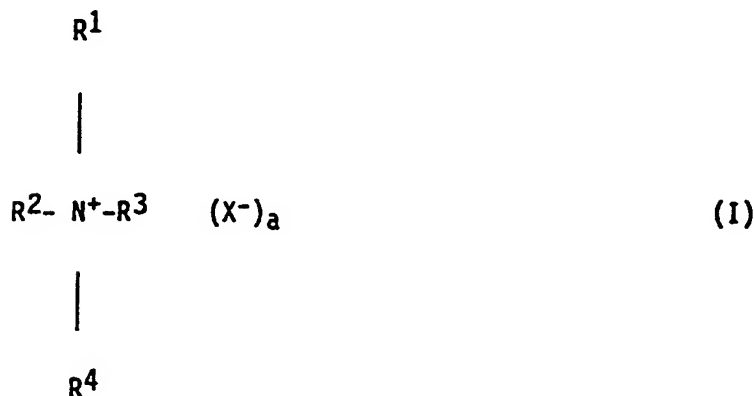
Grundrezeptur: 400 mg/l Tris(2-hydroxyethyl)talgammonium-Acetat
 145 mg/l Hexafluorozirkonsäure
 66 mg/l Phosphorsäure
 266 mg/l Salpetersäure
 32 mg/l Flußsäure
 200 mg/l Entschäumer (Alkylpolyalkoxyester, Foamaster^R C14, Henkel KGaA, Düsseldorf)

Zusätze von Natriumgluconat und Tannin

Versuch Nr.	Natriumgluconat (mg/l)	Tannin (mg/l)	Dosenzahl	mittlerer MEV (mA)	maximaler MEV (mA)	Dosen mit MEV > 5 mA
Vergleich	-	-	8	5,5	42,1	1
Beisp.1	67	-	8	3,9	17,7	2
Beisp.2	133	-	7	1,3	6,0	1
Beisp.3	200	-	8	2,1	6,0	1
Beisp.4	125	-	9	1,25	6,4	1
Beisp.5	125	83	8	4,0	11,4	1
Beisp.6	125	167	7	0,6	2,3	0
Beisp.7	125	250	9	0,2	0,8	0

1. Wäßrige Lösung zum Behandeln von Oberflächen aus Aluminium oder Zinn sowie jeweils deren Legierungen, die einen pH-Wert im Bereich 2,3 bis 3,3 aufweist und zumindest die folgenden Komponenten enthält:

a) 0,14 bis 2,25 mMol/l einer Komponente ausgewählt aus oberflächenaktiven quartären Ammoniumsalzen oder Aminoxiden der allgemeinen Formel (I)



wobei R^1 ein gesättigter oder ein- oder mehrfach ungesättigter Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, R^2 und R^3 unabhängig voneinander ein Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Aryl- oder Alkylarylrest mit 6 bis 10 C-Atomen, R^4 ein Rest des Typs R^2 oder R^3 oder ein $=O^-$ -Rest und X^- ein einwertiges Anion oder ein einwertiges Äquivalent eines mehrwertigen Anions bedeuten und a dann = 0 ist wenn R^4 ein $=O^-$ -Rest bedeutet, und ansonsten $a = 1$ ist,

b) 0,25 bis 1,5 mMol/l einer oder mehrerer ein- zwei- oder dreibasischer Hydroxycarbonsäuren mit 4 bis 7 C-Atomen im Molekül, wobei die Summe aus Hydroxyl- und Carboxylgruppen mindestens 3 beträgt, oder jeweils deren Anionen,

c) 0,4 bis 2 mMol/l eines oder mehrerer komplexer Fluoride und

d) 20 bis 500 mg/l Mineralsäuren, ausgewählt aus Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, oder jeweils deren Anionen.

2. Wäßrige Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eine oder mehrere der folgenden Komponenten enthält:

e) 50 bis 500 mg/l Tannin

f) 10 bis 100 mg/l Flußsäure oder Fluoridionen

g) 50 bis 500 mg/l Entschäumer.

3. Wäßrige Lösung nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente

a) ein Aminoxid oder ein quartäres Ammoniumsalz darstellt, in dem R^1 für ein Gemisch von Alkylgruppen wie in denjenigen Fettsäuregemischen steht, die man durch Hydrolyse von Kokosöl, Palmkernöl oder tierischem Talg erhalten kann, und/oder daß die Komponente

b) ausgewählt ist aus ein- oder zweibasischen Hydroxycarbonsäuren mit 6 C-Atomen und mindestens 4 Hydroxylgruppen und/oder daß die Komponente

c) Hexafluorozirkonsäure darstellt und/oder daß die Komponente

d) zu 10 bis 100% Gew.-% aus Phosphorsäure oder deren Anionen besteht.

4. Wäßrige Lösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente

a) ein quartäres Ammoniumsalz darstellt, in dem R^2 , R^3 und R^4 Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten, und/oder daß die Komponente

b) Gluconsäure oder deren Anion darstellt.

5. Wäßrige Lösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Komponente a) in Konzentrationen von 0,5 bis 1,1 mMol/l und/oder die Komponente b) in Konzentrationen von 0,3 bis 1,15 mMol/l enthält.

6. Wäßrige Lösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Tannin in Konzentrationen von 100 bis 400 mg/l enthält.

7. Wäßrige Lösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polymere in Konzentrationen von 100 bis 1000 mg/l enthält.

8. Wäßrige Lösung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere ausgewählt sind aus h)

Homo- oder Heteropolymeren von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Äthylenoxid, i) Homo- oder Heteropolymeren von Acrylsäure, Maleinsäure und/oder Derivaten hiervon, ii) Homo- oder Heteropolymeren von Vinylphenol und/oder Vinylphenolderivaten, l) Homo- oder Heteropolymeren von Vinylalkohol und/oder Vinylalkoholderivaten.

5 9. Wäßriges Konzentrat, das beim Verdünnen mit Wasser in einem Volumenverhältnis zwischen 1 : 50 und 1 : 200 eine Behandlungslösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 ergibt.

10. Verfahren zum Erzeugen einer korrosionsschützenden, reibungsvermindernden und die Lackierbarkeit verbessernden Schutzschicht auf Oberflächen aus Aluminium oder Zinn sowie jeweils deren Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer wäßrigen Lösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, die eine Temperatur im Bereich von 30 bis 60°C aufweist, für einen Zeitraum zwischen 10 und 120 Sekunden in Berührung bringt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Metalloberflächen um Oberflächen von Dosen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen handelt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65